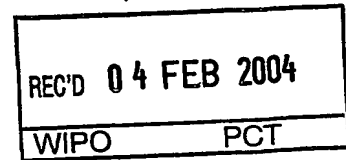


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 03 / 13977



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 59 405.8

Anmeldetag: 19. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Cognis Deutschland GmbH & Co KG,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung hellfarbiger
Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglycolether

IPC: C 07 C 231/12

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

5 **Verfahren zur Herstellung hellfarbiger
Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglycolether**

10 **Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der nichtionischen oberflächenaktiven Verbindungen und betrifft ein Verfahren zur Herstellung spezieller Verbindungen mit verbesserter Farbqualität und vermindertem Anteil an Nebenprodukten.

15 **Stand der Technik**

20 Die Herstellung von Alkoxylierungsprodukten der Fettsäurealkanolamide ist seit langem bekannt und wird beispielsweise in dem Übersichtsartikel von Großmann [**Fette, Seifen, Anstrichmittel**, 74(1), 58 (1972)] ausführlich behandelt. Üblicherweise erfolgt die Umsetzung der Alkanolamide, vorzugsweise der Monoalkanolamide, mit Ethylen- oder Propylenoxid in Gegenwart alkalischer Katalysatoren, wie beispielsweise tertiären Aminen [vgl. **EP 0557462 B1**, Berol Nobel)]. Von Nachteil ist jedoch, dass die Umsetzungsprodukte in der Regel stark verfärbt sind und mitunter hohe Gehalte an unerwünschten Nebenprodukten, insbesondere an Dioxan enthalten. Beide Faktoren limitieren den Einsatz der Produkte insbesondere für kosmetische Anwendungen.

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat daher darin bestanden, ein verbessertes Verfahren zur Alkoxylierung von Fettsäurealkanolamiden zur Verfügung zu stellen, das die oben
30 geschilderten Nachteile zuverlässig vermeidet. Insbesondere sollten die Produkte über eine hohe Farbqualität und einen niedrigen Gehalt an unerwünschten Nebenprodukten, speziell an Dioxan aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglycolethern durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Fettsäurealkanolamide in Gegenwart alkalischer Katalysatoren, welches sich dadurch auszeichnet, dass man die Alkoxylierung in Gegenwart von Reduktionsmitteln durchführt und die auf diesem Wege erhaltenen Reaktionsprodukte anschließend einer Wasserdampfbehandlung unter alkalischen Bedingungen unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Kombination einer Alkoxylierung in Gegenwart von Reduktionsmitteln mit einer Wasserdampfnachbehandlung unter alkalischen Bedingungen alkoxylierte Fettsäurealkanolamide liefert, die sowohl besonders hellfarbig als auch arm an unerwünschten Nebenprodukten sind. Nicht zu erwarten war insbesondere das Erfordernis einer Dämpfung bei hohen pH-Werten, da üblicherweise Wasserdampfbehandlungen von wässrigen Tensiden im neutralen Bereich durchgeführt werden. Im Gegensatz zu dieser Erfahrung wurde beobachtet, dass die Dämpfung bei pH = 6 bis 7 zu einer signifikanten Farbverschlechterung führt.

Fettsäurealkanolamide

Die Auswahl der eingesetzten Fettsäurealkanolamide, bei denen es sich um Kondensationsprodukten von technischen Fettsäuren mit Mono- oder Dialkanolaminen handelt, ist an sich unkritisch. Typischer Weise gelangen als Edukte solche Fettsäurealkanolamide zum Einsatz, die der Formel (I) folgen,



in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^2 für eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^3 für Wasserstoff oder R^2 steht. Typische Beispiele sind die Kondensationsprodukte von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Petroselinensäure, Elaeostearinsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Ricinolsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucaäsure sowie deren technische Gemische, insbesondere Kokosfettsäure, Palmkernfettsäure, Palmfettsäure und Talgfettsäure mit Monoethanolamin, Diethanolamin, Monopropanolamin und Dipropanolamin sowie deren Gemischen. Vor-

zugsweise werden Kondensationsprodukte von Kokos- oder Talgfettsäuren mit Monoethanolamin eingesetzt.

5 Alkylenoxide

Als Alkylenoxide kommen Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemische in Frage, wobei die Anlagerung blockweise oder randomisiert erfolgen kann. Üblicherweise werden die Fettsäurealkanolamide und die Alkylenoxide im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 25, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 10 eingesetzt.

Alkalische Katalysatoren

15 Als alkalische Katalysatoren eignen sich neben den Alkalihydroxiden und -carbonaten, vor allem auch Alkoholate, insbesondere Natriummethylat, Natriumethylat oder Kaliumtert.butylat. Wie schon eingangs erwähnt, kommen für diesen Zweck auch tertiäre Amine in Frage. Typischerweise beträgt die Einsatzmenge der alkalischen Katalysatoren 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe.

Reduktionsmittel

25 Als Reduktionsmittel kommen die Stoffe in Frage, die unter dieser Bezeichnung bekannt sind, beispielsweise Borhydride, insbesondere Natriumborhydrid, sowie hypophosphorige Säure oder deren Alkalisalze in Betracht. Die Einsatzmenge beträgt in der Regel von 0,1 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe.

30 Alkoxylierung

Die Alkoxylierung der Fettsäurealkanolamide kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. In der Regel benutzt man Rührautoklaven, die durch abwechselndes Ausheizen, Evakuieren und Stickstoffaufgabe von anhaftenden Wasserspuren sowie Luftsauerstoff befreit werden. Die Amide werden zusammen mit dem Katalysator und dem Reduktionsmittel vorgelegt und auf eine Temperatur vorzugsweise von 80 bis 150 °C, bevorzugt von 110 bis 140 °C aufgeheizt. Das Alkylenoxid wird anschließend portionsweise bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 bar aufgespresst, wobei es sich empfiehlt, nach Beendigung

der Zugabe noch eine ein- bis zweistündige Nachreaktionszeit anzuschließen, wobei das Temperaturniveau allmählich gesenkt werden kann. Die Reaktionsprodukte zeigen nach der Alkoxylierung typischerweise eine Gardner-Farbzahl von 3 bis 4.

5

Wasserdampfbehandlung

- 10 Nach Abkühlung und Entspannung des Ansatzes werden die rohen Reaktionsprodukte einer Wasserdampfbehandlung unterworfen, bei der es entscheidend ist, dass zuvor ein alkalischer pH-Wert, vorzugsweise $\text{pH} = 9$ bis 12 eingestellt wird. Dies geschieht beispielsweise durch Zugabe einer wässrigen Alkalibase. Anschließend wird bei 100 bis 120 °C und unter ständigem Rühren solange Wasserdampf durch den Ansatz geleitet, bis etwa 10 bis 25 Gew.-% der eingesetzten Dampfmenge als Kondensat anfällt. Dies entspricht typisch einer Behandlung über einen Zeitraum von ca. 60 min. Danach wird das Alkoxylierungsprodukt getrocknet, das
- 15 typischerweise nunmehr eine Gardner-Farbzahl von unter 2 und einen Dioxangehalt von weniger als 1 ppm aufweist.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung von Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO

In einem 5-l-Rührautoklaven wurden 2929,3 g (entsprechend 11,75 Mol) eines C₈-C₁₈-Kokosfettsäuremonoethanolamids zusammen mit 25 g (entsprechend 0,85 Gew.-% - bezogen auf die Ausgangsverbindung) einer 30 Gew.-%igen methanolischen Lösung von Natrium-methylat und 5,0 g einer 50 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Hypophosphorsäure (entsprechend 0,17 Gew.-% bezogen auf die Ausgangsverbindung) vorgelegt. Der Behälter wurde 30 min bei 80 °C evakuiert und anschließend mit Stickstoff belüftet. Anschließend wurde die Mischung auf 110 °C erhitzt und bei einem Druck von bis zu 5 bar portionsweise 2068,0 g (entsprechend 47 Mol) Ethylenoxid aufgepresst. Die Reaktionszeit betrug 90 min; anschließend wurde 60 min bei 110 °C und 30 min bei 80 °C nachgerührt. Nach dem Abkühlen und entspannen wurde das ethoxylierte Fettsäuremonoethanolamid als klare Flüssigkeit (Farbzahl nach Gardner 3,5; Hydroxylzahl 168) erhalten.

Vergleichsbeispiel V1

Herstellung von Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch auf die Mitverwendung von Hypophosphorsäure verzichtet. Das resultierende ethoxylierte Fettsäuremonoethanolamid zeigte eine Farbzahl nach Gardner von 3,9 und eine Hydroxylzahl von 164.

Beispiel 2

Dämpfung von Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO

1000 g des nach Beispiel 1 hergestellten Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO wurden mit Hilfe von wässriger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von ca. 11 eingestellt und in einer 5-l-Rührapparatur vorgelegt. Bei 120 °C wurde solange unter Rühren Wasserdampf durch das Ethoxylat geleitet, bis – bezogen auf den Einsatzstoff – 20 Gew.-% Wasser kondensiert waren (dauerte 60 Minuten). Anschließend wurde das Produkt bei 120 °C und 30 mbar getrocknet. Das Endprodukt besaß eine Gardner-Farbzahl von 1,1 und einen Dioxangehalt unter 1 ppm.

Vergleichsbeispiel V2

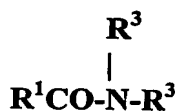
Dämpfung von Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO

- 5 1000 g des nach Beispiel 1 hergestellten Kokosfettsäuremonoethanolamid+4EO wurden auf einen neutralen pH-Wert von 6,5 eingestellt und in einer 5-l-Rührapparatur vorgelegt. Bei 120 °C wurde solange unter Rühren Wasserdampf durch das Ethoxylat geleitet, bis – bezogen auf den Einsatzstoff – 20 Gew.-% Wasser kondensiert waren (dauerte 60 Minuten). Anschließend wurde das Produkt bei 120 °C und 30 mbar getrocknet. Das Endprodukt besaß eine Gardner-
- 10 Farbzahl von 6,5 und einen Dioxangehalt unter 1 ppm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglycol-
 5 lethern durch Anlagerung von Alkylendioxyden an Fettsäurealkanolamide in Gegenwart
 alkalischer Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Alkoxylierung in
 Gegenwart von Reduktionsmitteln durchführt und die auf diesem Wege erhaltenen Re-
 aktionsprodukte anschließend einer Wasserdampfbehandlung unter alkalischen Bedin-
 10 gungen unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Fettsäurealkanolamide
 der Formel (I) einsetzt,



(I)

in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest
 mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^2 für eine
 20 Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^3 für Wasserstoff oder R^2
 steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als
 Alkylendioxyde Ethylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd oder deren Gemische einsetzt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**,
 dass man die Fettsäurealkanolamide und die Alkylendioxyde im molaren Verhältnis 1 : 1
 bis 1 : 25 einsetzt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**,
 dass man die alkalischen Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf
 die Einsatzstoffe - einsetzt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**,
 dass man als Reduktionsmittel Natriumborhydrid, hypophosphorige Säure oder deren
 35 Alkalisalze einsetzt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Reduktionsmittel in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe – einsetzt.

5 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Alkoxylierung bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150 °C durchführt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Alkoxylierung bei Drücken im Bereich von 1 bis 10 bar durchführt.

10

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Wasserdampfbehandlung bei einem pH-Wert von 9 bis 12 durchführt.

15

Zusammenfassung

5 Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Fettsäurealkanolamidpolyalkylenglycolethern durch Anlagerung von Alkylenoxiden an Fettsäurealkanolamide in Gegenwart alkalischer Katalysatoren, welches sich dadurch auszeichnet, dass man die Alkoxylierung in Gegenwart von Reduktionsmitteln durchführt und die auf diesem Wege erhaltenen Reaktionsprodukte anschließend einer Wasserdampfbehandlung unter alkalischen Bedingungen unterwirft.

10